

Capítulo 3

Método de Monte Carlo Aplicado a Sistemas Granulares de Partículas Rígidas Não-Esféricas

3.1 – Introdução

O Método de Monte Carlo é uma ferramenta de simulação muito difundida no meio científico. Seu objetivo é o cálculo de propriedades de sistemas termodinâmicos em equilíbrio e entre as suas principais aplicações estão a análise de propriedades de gases, líquidos e sólidos e o estudo do equilíbrio de fases. Além disto, tais técnicas têm sido empregadas para a simulação de sistemas granulares. Sua grande vantagem é tornar factível o estudo de sistemas complexos, tais como um grande número de partículas (íons, moléculas, grãos etc) interagindo entre si e com o meio que as cerca. Neste contexto, propõem-se modelos para a energia potencial referente a tais interações e, então, realizam-se simulações em diversas condições, obtendo-se características do comportamento destes materiais idealizados. Entretanto, o Método de Monte Carlo foi desenvolvido exclusivamente para se obter propriedades de sistemas em equilíbrio, pois sua formulação não envolve a variável “tempo”. Esta é a principal limitação do método.

Sistemas atômicos e moleculares são caracterizados por partículas de massa e dimensão muito reduzidas, que interagem entre si através de forças conservativas. Desta forma, não há perda local de energia e tais sistemas permanecem com energia constante se não houver transferência através de suas fronteiras. Então, define-se a temperatura do sistema como uma grandeza diretamente relacionada à energia cinética média de suas partículas constituintes. Geralmente, costuma-se negligenciar o efeito de campos de força externos, tais como o campo gravitacional, sobre estes sistemas. Por outro lado, como foi mencionado no Capítulo 1, sistemas granulares dissipam energia mecânica, graças a colisões inelásticas que ocorrem entre as partículas. Além disto, campos externos não podem ser desprezados, já que seus efeitos são importantes para as suas propriedades. A chamada “agitação térmica”, que corresponde ao movimento intrínseco

de seus átomos, não é suficiente para manter as partículas em movimento e, assim, elas tendem a estacionar, caso não haja uma contínua reposição de energia mecânica ao sistema. No caso de grãos confinados em um recipiente e sujeitos apenas à ação do campo gravitacional, as partículas assentam-se no fundo e, se estiverem em número suficiente, aglomeram-se, formando leitos compactos.

Leitos de partículas aleatoriamente dispostas são muito comuns na indústria. Mesmo em plantas destinadas ao processamento de fluidos, como as do setor de petróleo e gás, eles são encontrados no interior de diversos equipamentos. Além disto, tais leitos podem ser utilizados como adsorventes para armazenamento de gás natural veicular (GNV). Como uma alternativa à compressão, este processo tem como vantagem as suas menores pressões de operação. De acordo com Wegrzyn e Gurevich (1996), estas características reduzem o custo de reabastecimento e os riscos à segurança e, adicionalmente, permitem o uso de tanques conformáveis, possibilitando um melhor aproveitamento do espaço do automóvel e um conseqüente aumento de autonomia. Em qualquer caso, o projeto de equipamentos eficientes e seguros requer um conhecimento das propriedades estruturais dos leitos de partículas envolvidos.

No caso de processos envolvendo a manipulação direta de meios granulares, o fenômeno da segregação induzida por vibrações mecânicas merece atenção. Neste caso, um sistema de diferentes constituintes se torna espacialmente não-homogêneo quando submetido a vibrações. Esta característica pode auxiliar a separação de partículas, mas se torna um problema quando se deseja homogeneidade. Rosato *et al.* (2002) recentemente publicaram uma revisão sobre este assunto, na qual identificaram muitos trabalhos teóricos e experimentais. Os autores enfatizam que, embora diversas propriedades das partículas (tais como densidade, forma geométrica ou elasticidade) possam ter efeito sobre o fenômeno, diferenças de tamanho entre as partículas constituem a principal força motriz para segregação. Por isto, tal fenômeno é conhecido como “Efeito Castanha-do-Pará” (*Brazil Nuts Effect*, em inglês).

Diversos autores têm realizado simulações computacionais com o intuito de compreender os mecanismos responsáveis pela segregação de partículas. Segundo

Rosato e colaboradores (1986; 1987; 1991), a ocorrência de segregação por diferença de tamanho em uma vasta diversidade de sistemas experimentais indica que tal fenômeno possui uma origem essencialmente geométrica e depende pouco dos detalhes de um sistema. Então, tais autores obtiveram sucesso ao utilizar o Método de Monte Carlo para simular a segregação em misturas binárias e ternárias de discos rígidos, empregando uma modelagem bidimensional. Usando a mesma metodologia, Devillard (1990) propôs uma lei de escala para relacionar a velocidade de segregação à amplitude das vibrações e à diferença relativa de tamanhos entre os componentes de misturas binárias. Castier *et al.* (1998) estenderam a metodologia para sistemas tridimensionais constituídos por esferas quase-rígidas e confirmaram que diferenças de densidade exercem pouca influência sobre o fenômeno, exceto para o caso de partículas com diâmetros da ordem de 1 μm . Em um trabalho subsequente, Abreu *et al.* (1999) demonstraram que, além da predição de segregação, o Método de Monte Carlo é adequado para a obtenção de configurações estáticas de leitos aleatórios de esferas rígidas monodispersas. Em tal trabalho, perfis radiais de frações de vazios de leitos formados em recipientes cilíndricos apresentaram boa concordância com dados experimentais recolhidos da literatura (Benenati e Brosilow, 1962).

Todos os trabalhos encontrados nos quais se utilizou o Método de Monte Carlo para simular tanto a compactação quanto a segregação em sistemas granulares diziam respeito apenas a partículas esféricas (ou circulares, no caso bidimensional). Portanto, não foi possível avaliar a influência da forma geométrica sobre os fenômenos. Experimentalmente, Zou e You (1996), entre outros, mediram esta influência na porosidade de leitos monodispersos compostos por partículas de diversos formatos. No caso de misturas, é possível separar partículas de diferentes formas tirando-se vantagem da discrepância de algumas de suas propriedades dinâmicas (Furuuchi e Gotoh, 1992). Entretanto, graças à dificuldade em se separar os efeitos de forma e tamanho, não foram encontrados resultados experimentais sobre segregação, induzida por vibrações, devida exclusivamente a diferenças de formato das partículas.

A primeira parte desta tese tem como objetivo o desenvolvimento de uma formulação para se aplicar o Método de Monte Carlo à simulação de sistemas granulares tridimensionais constituídos por partículas não-esféricas. Neste sentido, sabe-

se que a tarefa mais importante em uma simulação envolvendo partículas rígidas é a detecção de interpenetrações (*overlaps*), a qual se realiza diversas vezes em cada passo do método. Mesmo no caso de esferas, em que tal detecção é bastante simples, as simulações demandam grande esforço e tempo computacionais. Desta forma, torna-se impraticável, com os equipamentos disponíveis, tentar simular sistemas constituídos por partículas de formato arbitrário. Uma alternativa factível consiste em se buscar um formato que não onere demasiadamente a detecção de interpenetrações. Existe um algoritmo bastante eficiente, desenvolvido por Vega e Lago (1994), destinado ao cálculo da menor distância entre quaisquer dois segmentos de reta definidos no espaço cartesiano. Isto torna possível a detecção de interpenetrações entre esferocilindros, que são sólidos convexos formados por um cilindro e dois hemisférios situados em suas extremidades, como mostra a Figura 3.1.1. Logo, este é o formato escolhido para a realização do presente trabalho. Alguns autores, tais como Bolhuis e Frenkel (1997), têm utilizado o mesmo formato em simulações de Monte Carlo, mas apenas de sistemas moleculares. O motivo desta escolha, além da existência do algoritmo de Vega e Lago (1994), é que esferocilindros podem variar desde esferas até bastões. Aplicando-se a formulação desenvolvida, torna-se possível obter, por exemplo, relações entre as propriedades de um leito monodisperso de esferocilindros e o alongamento de suas partículas. Além disto, simulando-se misturas binárias de esferocilindros de mesma densidade e mesmo volume, mas de diferentes alongamentos, pode-se estudar a influência exclusiva da forma geométrica das partículas sobre o fenômeno da segregação induzida por vibrações mecânicas.

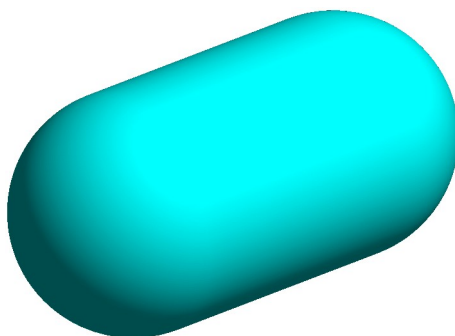


Figura 3.1.1 – Um esferocilindro.

Este capítulo destina-se a uma apresentação da metodologia desenvolvida. Inicia-se por uma caracterização do esferocilindro, definindo-se os seus parâmetros geométricos e a sua representação em um espaço cartesiano. Em seguida, apresenta-se sucintamente o Método de Monte Carlo, destacando-se a sua aplicação a sistemas constituídos por partículas não-esféricas e, particularmente, por esferocilindros. Então, derivam-se fórmulas necessárias à detecção de interpenetrações de esferocilindros com paredes de recipientes e sugerem-se pequenos melhoramentos no mencionado algoritmo de Vega e Lago (1994), para a detecção de interpenetrações entre pares de esferocilindros. Após isto, propõem-se métodos para cálculo de propriedades estruturais de leitos de partículas esferocilíndricas, tais como a fração global de vazios, distribuições de frações locais de vazios e o número médio de contatos por partícula. Por fim, realiza-se uma discussão sobre a aplicação do Método de Monte Carlo a sistemas granulares.

3.2 – Caracterização de um Sistema de Partículas Esferocilíndricas

Considere-se um sistema formado por N_p partículas esferocilíndricas rígidas, no qual as mesmas são distinguidas através de índices que variam de 1 a N_p . Como ilustra a Figura 3.2.1, para se caracterizar geometricamente uma dada partícula “i”, basta fornecer o diâmetro e o comprimento de sua porção cilíndrica, simbolizados por σ_i e ℓ_i , respectivamente. Considera-se que tal partícula possui uma distribuição uniforme de massa, representada por uma densidade constante igual a ρ_i . Devido a isto, o centro de massa da partícula coincide com o seu centro geométrico. A posição deste centro em uma representação cartesiana do espaço é dada por um vetor \mathbf{r}_i . Por fim, a orientação da partícula “i” pode ser simplesmente representada pela direção de seu eixo longitudinal, graças à sua simetria em relação a tal eixo. Isto é feito através de um vetor unitário $\hat{\mathbf{u}}_i$, cujo sentido é irrelevante, já que tal orientação poderia ser identicamente representada por $-\hat{\mathbf{u}}_i$. Define-se como uma **configuração** do sistema um conjunto de valores de σ , ℓ , ρ , \mathbf{r} e $\hat{\mathbf{u}}$ para todas as N_p partículas.

A razão entre ℓ e σ exerce um papel importante na caracterização geométrica de um esferocilindro, pois indica o quão alongado ele é. Devido a isto, tal parâmetro

será aqui denominado de **razão de alongamento** e simbolizado por φ . Então, a razão de alongamento de uma partícula “i” é dada por

$$\varphi_i = \frac{\ell_i}{\sigma_i}. \quad (3.2.1)$$

Conseqüentemente, uma esfera pode ser considerada como um esferocilindro com razão de alongamento nula.

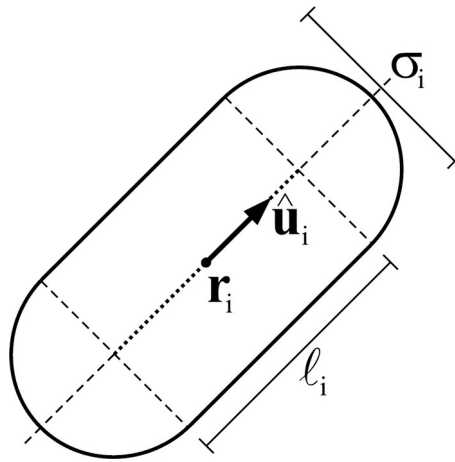


Figura 3.2.1 – Esquema para caracterização de uma partícula esferocilíndrica.

Adicionalmente, define-se a **haste** de um esferocilindro como o seguimento de reta coincidente com o seu eixo longitudinal e contido no interior de sua seção cilíndrica, representada na Figura 3.2.1 por uma linha pontilhada. Tal definição será útil à fluidez do texto que se segue. Pode-se obter a coordenada de qualquer ponto da haste de uma partícula “i” por meio de

$$\mathbf{h}_i(\lambda_i) = \mathbf{r}_i + \lambda_i \hat{\mathbf{u}}_i, \quad (3.2.2)$$

onde λ_i pode assumir qualquer valor entre $-\ell_i/2$ e $\ell_i/2$.

3.3 – Aplicação do Método de Monte Carlo a Sistemas de Esferocilindros Rígidos

O Método de Monte Carlo é uma técnica numérica destinada ao cálculo de propriedades médias configuracionais de sistemas termodinâmicos em equilíbrio. Partindo-se de uma configuração inicial, o método consiste em uma sequência de transições nas quais pequenas alterações nas posições e/ou orientações das partículas são propostas, de modo a se efetuar uma amostragem de estados configuracionais do sistema. A origem da denominação do método, que alude aos cassinos da homônima cidade europeia, advém do fato de que tais proposições são aleatórias, isto é, realizadas através de “sorteios”. Uma alteração sorteada é aceita ou rejeitada segundo uma dada **probabilidade de transição**, e é a escolha adequada desta probabilidade que garante o cálculo correto das propriedades de interesse. Os subsídios teóricos para sua escolha têm origem na Termodinâmica Estatística (Hill, 1960; McQuarrie, 1976), a qual postula a indiferença entre a média temporal de determinada propriedade mecânica de um sistema e a sua média em um ensemble, que é o conjunto de todas as configurações (ou estados quânticos) do sistema que condizem com um mesmo estado macroscópico. Por exemplo, no chamado **ensemble canônico**, as configurações têm o mesmo número de partículas (N_p), o mesmo volume (V) e a mesma temperatura (T). Detalhes sobre os fundamentos do Método de Monte Carlo podem ser encontrados em livros sobre Simulação Molecular (Allen e Tildesley, 1987; Frenkel e Smit, 2002), bem como na dissertação de mestrado do autor desta tese (Abreu, 2000). Em tais referências, consta que a probabilidade de que a transição de uma determinada configuração “m” de um ensemble canônico para uma outra configuração “n” seja aceita ($P_{m \rightarrow n}$) é dada por

$$P_{m \rightarrow n} = \min \left[1, \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right) \right], \quad (3.3.1)$$

onde k é a constante de Boltzmann e ΔE é a diferença entre as energias potenciais dos estados configuracionais envolvidos ($\Delta E = E_n - E_m$). A função $\min[\circ]$, por sua vez, retorna o valor do menor entre seus argumentos.

Um **passo** de Monte Carlo, baseado na técnica de Metropolis (Abreu, 2000, p. 38), consiste no seguinte. Primeiramente, uma dada partícula “i” é aleatoriamente deslocada para uma nova posição ao redor da sua localização atual (\mathbf{r}_i). Então, aceita-

se ou rejeita-se o novo estado configuracional obtido segundo a probabilidade dada pela Equação (3.3.1), ou seja, ele será aceito se um certo número, aleatoriamente selecionado de uma distribuição uniforme entre zero e um, for menor que $P_{m \rightarrow n}$. Depois disto, se a partícula “i” não for esférica ($\varphi_i \neq 0$), realiza-se uma pequena alteração, também aleatória, na sua orientação, o que se traduz em uma mudança na direção do vetor $\hat{\mathbf{u}}_i$. Mais uma vez, a aceitação ou rejeição do movimento depende da Equação (3.3.1). De fato, tal equação garante a aceitação de qualquer transição que resulte em uma redução ou manutenção no valor da energia potencial do sistema. Adicionalmente, define-se como um **ciclo** de Monte Carlo um conjunto de N_p passos consecutivos, que podem ser executados seguindo-se a ordem dos índices das partículas.

Deseja-se que, após a execução de certa seqüência de ciclos, o sistema convirja, independentemente do seu estado inicial, para uma condição na qual se possam tomar as sucessivas configurações como uma amostra apropriada de um ensemble canônico. Se isto for possível, qualquer propriedade mecânica de interesse poderá ser calculada como a simples média aritmética de seus valores nas diferentes configurações. Metropolis *et al.* (1953) demonstraram que tal convergência é possível se, a cada transição, o sorteio da nova configuração satisfizer à chamada condição de reversibilidade microscópica, ou seja, que a probabilidade de se sortear uma dada configuração “n”, partindo-se de uma outra configuração “m”, seja igual à de se sortear “m” a partir de “n”. Segundo tais autores, a reversibilidade microscópica é uma condição suficiente (embora não necessária) para transformar a seqüência de transições configuracionais em um processo estocástico conhecido como “cadeia markoviana” (Feller, 1950, p. 307), o que possibilita a referida convergência.

Neste trabalho, a translação de uma partícula “i” segue o esquema de Metropolis, no qual a sua nova posição é aleatoriamente escolhida no interior de um cubo de lado $2\Delta r_{\text{máx},i}$, cujo centro se encontra na posição atual do centro da partícula (\mathbf{r}_i), ou seja,

$$\begin{cases} r_{i,x}^{(n)} = r_{i,x}^{(m)} + (2 \text{ rand} - 1)\Delta r_{\text{máx},i} \\ r_{i,y}^{(n)} = r_{i,y}^{(m)} + (2 \text{ rand} - 1)\Delta r_{\text{máx},i} \\ r_{i,z}^{(n)} = r_{i,z}^{(m)} + (2 \text{ rand} - 1)\Delta r_{\text{máx},i} \end{cases}, \quad (3.3.2)$$

onde $(r_{ix}^{\{m\}}, r_{iy}^{\{m\}}, r_{iz}^{\{m\}})$ e $(r_{ix}^{\{n\}}, r_{iy}^{\{n\}}, r_{iz}^{\{n\}})$ representam o vetor \mathbf{r}_i , respectivamente, na antiga e na nova configuração. O termo rand representa números aleatoriamente selecionados de uma distribuição uniforme no intervalo $(0, 1)$. Existem diversos algoritmos destinados a tal seleção (Press *et al.*, 1992). O parâmetro $\Delta r_{\text{máx},i}$, por sua vez, é chamado de deslocamento máximo permitido para a partícula “i”.

A rotação de uma partícula “i” (caso ela não seja uma esfera), seguindo-se um esquema originalmente proposto por Barker e Watts (1969), ocorre em torno de um eixo que passa pelo seu centro e é paralelo a um dos eixos cartesianos (x, y ou z), aleatoriamente escolhidos. O ângulo de rotação é também aleatório, mas restrito ao intervalo entre $-\Delta\theta_{\text{máx},i}$ e $\Delta\theta_{\text{máx},i}$, onde $\Delta\theta_{\text{máx},i}$ é o ângulo máximo permitido para a partícula “i”. Em outras palavras, a referida rotação corresponde a se aplicar ao vetor $\hat{\mathbf{u}}_i$ uma das três transformações lineares a seguir (Allen e Tildesley, 1987, p. 133):

$$\mathbf{R}_i^{\{x\}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta_i & \sin\theta_i \\ 0 & -\sin\theta_i & \cos\theta_i \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad (3.3.3)$$

$$\mathbf{R}_i^{\{y\}} = \begin{pmatrix} \cos\theta_i & 0 & \sin\theta_i \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta_i & 0 & \cos\theta_i \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad (3.3.4)$$

$$\mathbf{R}_i^{\{z\}} = \begin{pmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ -\sin\theta_i & \cos\theta_i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.3.5)$$

$$\text{onde } \theta_i = (2 \text{rand} - 1) \Delta\theta_{\text{máx},i}. \quad (3.3.6)$$

Analisando-se estas formas de se propor novas configurações, conclui-se que elas satisfazem à condição de reversibilidade microscópica e, por isto, possibilitam a convergência da série markoviana. Assim sendo, uma simulação de Monte Carlo consiste, basicamente, em duas etapas. Na primeira, usualmente referida como uma “equilibração” do sistema, executa-se um certo número de ciclos de Monte Carlo até que se acredite na convergência da série. Na segunda etapa, que é a amostragem propriamente dita, persiste-se na seqüência de ciclos, mas calculando-se e acumulando-

se as propriedades configuracionais de interesse após cada tentativa de transição (seja translação ou rotação), de forma a se poder calcular suas médias e flutuações no final da simulação. É importante ressaltar que, se a transição de uma configuração “m” para uma outra configuração “n” for rejeitada, as propriedades de “m”, que já terão sido calculadas e acumuladas em algum passo antecedente, deverão ser acrescentadas, mais uma vez, à amostra.

Tipicamente, um único valor de $\Delta r_{\text{máx}}$ e um único valor de $\Delta \theta_{\text{máx}}$ são definidos para todas as partículas de uma mesma espécie. Sabe-se que estes parâmetros não influenciam na distribuição limite da cadeia markoviana, mas afetam em grande medida a sua taxa de convergência. Valores diminutos tendem a aumentar a aceitação de transições, pois provocam pequenas variações na energia no sistema, mas restringem a mobilidade das partículas. Por outro lado, valores elevados, que poderiam aumentar esta mobilidade, acabam ocasionando a rejeição de grande parte das transições. Um artifício tipicamente adotado para acelerar a taxa de convergência de uma simulação é o ajuste contínuo dos mencionados parâmetros, visando-se sustentar plausíveis razões de aceitação de translações e rotações (usualmente, busca-se aceitar cerca de 50% das tentativas). Na metodologia sugerida por Allen e Tildesley (1987, p. 122), tais razões são calculadas, em intervalos regulares de ciclos, para cada espécie de partícula e, então, os correspondentes $\Delta r_{\text{máx}}$ e $\Delta \theta_{\text{máx}}$ são aumentados ou reduzidos em 5%, conforme necessário. Neste trabalho, o ajuste contínuo destes parâmetros durante a simulação é realizado, mas com duas diferenças em relação aos procedimentos típicos, por razões que serão explicadas oportunamente. A primeira diferença é que cada partícula, individualmente, detém os seus próprios valores de $\Delta r_{\text{máx},i}$ e $\Delta \theta_{\text{máx},i}$ e as suas próprias razões de aceitação. A segunda é que se tenta manter a aceitação de translações de cada uma delas em 25% (no caso das rotações, adotam-se os usuais 50%).

Devido à Equação (3.3.1), a realização de uma simulação de Monte Carlo requer uma maneira de se calcular a energia potencial de qualquer configuração de um sistema. Contribuem para esta energia a ação do ambiente sobre cada partícula e as interações das partículas entre si. É comum considerar a parcela relativa a tais interações como

uma soma de termos envolvendo pares de partículas (Abreu, 2000, p. 47). Assim, a expressão utilizada no cálculo energia configuracional é

$$E = \sum_{i=1}^{N_p} E_i + \sum_{i=1}^{N_p-1} \sum_{j=i+1}^{N_p} E_{ij}, \quad (3.3.7)$$

onde E_i é a energia potencial de uma partícula “i” devida à sua interação com o ambiente e E_{ij} é o potencial de interação entre duas partículas “i” e “j”.

Em simulações de sistemas moleculares, comumente se negligencia a ação de campos externos sobre as partículas, o que não é adequado em estudos a respeito de sistemas granulares. Neste trabalho, considera-se que as partículas estejam sujeitas à ação de um campo gravitacional com aceleração igual a g , imersas em um fluido estático de densidade constante igual a ρ_f . Além disto, admite-se que elas se encontrem em um recipiente de paredes rígidas. Então, considerando-se que a gravidade atua no sentido inverso do eixo z, a expressão para a energia potencial configuracional [Equação (3.3.7)] pode ser reescrita como

$$E = \sum_{i=1}^{N_p} v_i (\rho_i - \rho_f) g r_{iz} + \sum_{i=1}^{N_p} E_i^{\{p\}} + \sum_{i=1}^{N_p-1} \sum_{j=i+1}^{N_p} E_{ij}, \quad (3.3.8)$$

onde, para uma dada partícula “i”, r_{iz} representa a coordenada z da posição de seu centro (\mathbf{r}_i), $E_i^{\{p\}}$ é a energia potencial adquirida por ela devido à ação das paredes do recipiente e v_i é o seu volume, expresso por

$$v_i = \frac{\pi \sigma_i^3}{6} + \frac{\pi \sigma_i^2 \ell_i}{4} = \frac{\pi \sigma_i^3}{6} \left(1 + \frac{3}{2} \varphi_i \right). \quad (3.3.9)$$

Como já foi mencionado, tanto as partículas quanto as paredes são consideradas, neste trabalho, como corpos rígidos. Isto significa que qualquer interpenetração entre tais corpos levaria a energia potencial do sistema a infinito, pois

$$E_i^{\{p\}} = \begin{cases} 0 & \text{se não há interpenetração entre a partícula “i” e alguma parede} \\ \infty & \text{se há interpenetração} \end{cases} \quad (3.3.10)$$

e

$$E_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se não há interpenetração entre a partícula “i” e a partícula “j”} \\ \infty & \text{se há interpenetração} \end{cases}. \quad (3.3.11)$$

Conseqüentemente, de acordo com a Equação (3.3.1), é nula a probabilidade de se aceitar uma translação ou uma rotação que cause interpenetrações. Por outro lado, em uma configuração sem interpenetrações, todos os termos $E_i^{\{p\}}$ e E_{ij} são iguais a zero e, conseqüentemente, a energia do sistema é exclusivamente devida à gravidade e ao empuxo. Isto é o que acontece, certamente, com qualquer configuração que sofre uma tentativa de transição, visto que ela foi aceita em algum passo precedente. Além disto, se uma partícula “i” sofrer um movimento, a sua posição ou a sua orientação será a única distinção entre a antiga configuração e a nova. Devido a estes fatos, a variação da energia do sistema, promovida pelo movimento de uma dada partícula “i”, pode ser diretamente expressa por

$$\Delta E = V(\rho_i \cdot \rho_i) g \Delta r_{iz} + E_i^{\{p\}} + \sum_{j=1}^N E_{ij} \quad (3.3.12)$$

onde o símbolo Δr_{iz} pode ser interpretado como a variação na altitude da partícula “i” devida ao seu movimento ($\Delta r_{iz} = r_{iz}^{\{n\}} - r_{iz}^{\{m\}}$). Como as outras partículas ficam imóveis, tal variação é nula para todas elas. Os termos $E_i^{\{p\}}$ e E_{ij} se referem à nova configuração.

A avaliação do segundo e do terceiro termos da Equação (3.3.12) requer a detecção de interpenetrações envolvendo esferocilindros, o que é computacionalmente muito mais dispendioso que a avaliação do primeiro termo. Diante disto, é conveniente que se verifique *a priori* a possibilidade de que uma transição seja rejeitada mesmo sem a ocorrência de interpenetrações, o que pode levar a uma significativa economia de esforço. Assim sendo, após a proposta de uma transição, calcula-se a variação na energia do sistema considerando-se apenas o primeiro termo da Equação (3.3.12). Em

seguida, aplica-se o critério de Metropolis, exposto na página 33, para saber se tal transição seria aceita. Se a conclusão for negativa, pode-se economizar esforço abdicando-se da detecção de interpenetrações. É claro que este artifício se aplica exclusivamente a translações, pois uma rotação, por não envolver mudanças de altitude ($\Delta r_{iz} = 0$), será aceita se não provocar interpenetrações.

O terceiro termo da Equação (3.3.12), que corresponde a um somatório sobre todas as partículas do sistema, exceto a própria partícula “i”, é o que apresenta o maior custo computacional. Por isto, se a busca de interpenetrações envolvendo a partícula “i” for necessária, convém iniciá-la através da avaliação do termo $E_i^{\{p\}}$. Portanto, somente se nenhum contato entre a referida partícula e as paredes do recipiente for detectado é que se necessita considerar o terceiro termo.

Sabe-se que uma partícula rígida somente pode interagir com outras que estejam localizadas em sua proximidade. Logicamente, esta característica pode ser utilizada para se poupar esforço computacional em uma simulação, o que é feito através da manutenção de listas dos vizinhos mais próximos de cada partícula. Neste trabalho, utiliza-se para isto o Método de Células Indexadas, proposto por Quentrec e Brot (1975) e descrito em detalhes por Abreu (2000, p. 43), no qual o espaço simulado é “loteado” como uma rede de células cúbicas (ou aproximadamente cúbicas). Então, associa-se a cada célula uma lista das partículas cujos centros se localizam em seu interior. Definindo-se o raio de alcance de uma partícula “i” como $(\sigma_i + \ell_i)/2$, faz-se com que o tamanho das células seja, no mínimo, igual à soma dos dois maiores entre os raios de alcance das partículas simuladas. Com isto, garante-se que cada partícula pode interagir somente com aquelas situadas na mesma célula ou em uma de suas 26 células adjacentes. Logo, somente tais partículas precisam ser consideradas durante a detecção de interpenetrações envolvendo a partícula “i”.

Por fim, convém atentar para o fato de que um sistema de partículas na presença de um campo gravitacional se torna espacialmente não-homogêneo, visto que se cria uma tendência de as partículas se concentrarem no fundo ou no topo do recipiente, a depender da relação entre as suas densidades e a do fluido que as cerca. Isto permite que

partículas localizadas em diferentes regiões apresentem razões de aceitação distintas durante uma simulação, mesmo se possuírem valores idênticos de $\Delta r_{\text{máx}}$ e $\Delta \theta_{\text{máx}}$. Diante disto, é preferível que tais parâmetros sejam ajustados de forma independente para cada partícula a se utilizar valores únicos para todas as de uma mesma espécie, tal como foi mencionado previamente.

O aproveitamento da formulação apresentada nesta seção necessita ainda de métodos para que, dada uma configuração qualquer, se possa detectar interpenetrações e, ainda, calcular propriedades de interesse para futuros cálculos de valores médios. Tais métodos serão derivados nas próximas seções.

3.4 – Detecção de Interpenetrações

Em uma simulação de Monte Carlo de partículas rígidas, a tarefa mais executada é, sem dúvida, a busca de interpenetrações. Logo, qualquer economia de esforço que se consiga nesta tarefa pode se traduzir em uma significativa redução no tempo total do processo. Sendo assim, dedica-se esta seção à apresentação de algoritmos eficientes para detecção de interpenetrações envolvendo esferocilindros.

3.4.1 – Interação entre uma Partícula e as Paredes de um Recipiente

A existência de recipientes não é obrigatória em simulações de Monte Carlo. Em geral, quando a ação de campos externos é negligenciada, como no caso de sistemas moleculares, é comum o emprego de condições de contorno periódicas em todas as direções, o que corresponde a simular um sistema com N_p partículas, mas circundado por infinitas réplicas de si mesmo. Evitando a interferência de efeitos de borda no comportamento do sistema, este artifício permite o cálculo de propriedades de fases volumares. Porém, com a presença do campo gravitacional, passa a ser inapropriado o emprego de condições de contorno periódicas na direção z , já que o meio se torna não-homogêneo nesta direção. Ainda assim, é possível replicar o sistema nas direções x e y , de modo a se criar um meio dito “semi-infinito”, com paredes apenas no fundo e no topo, tal como mostrado no esquema bidimensional da Figura 3.4.1. Neste trabalho,

considera-se tal possibilidade, visando-se o estudo de propriedades de leitos granulares sem a influência de paredes laterais.

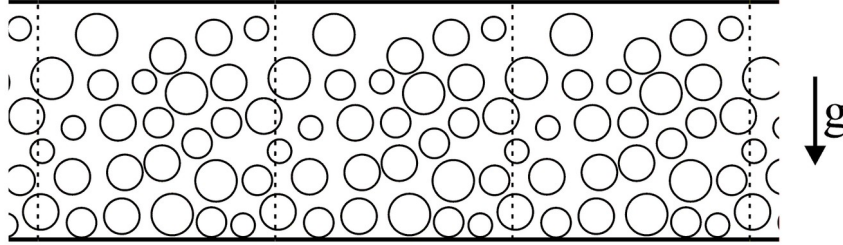


Figura 3.4.1 – Esquema de um sistema com condições de contorno periódicas apenas na direção ortogonal ao campo gravitacional.

Considere-se uma caixa de simulação de altura H e de largura e profundidade iguais a L , com condições de contorno periódicas nas laterais e cujo centro se encontra na origem do sistema de coordenadas. Imagine-se a presença de duas paredes planas e paralelas ao plano $z=0$, situadas no fundo e no topo da caixa, ou seja, nas altitudes $z=-H/2$ e $z=H/2$. Deseja-se, então, descobrir se determinado esferocilindro “ i ”, cujo centro se encontra no interior da caixa, realiza interpenetração com ao menos uma destas paredes. Tal interpenetração ocorrerá se a mínima distância entre uma das paredes e a haste do esferocilindro for menor ou igual o seu raio ($\sigma_i/2$). Se a haste não for paralela à parede, tal distância mínima envolverá uma de suas extremidades, cujas localizações, de acordo com a Equação (3.2.2), são dadas pelos vetores $\mathbf{r}_i - (\ell_i/2)\hat{\mathbf{u}}_i$ e $\mathbf{r}_i + (\ell_i/2)\hat{\mathbf{u}}_i$. O limiar de uma interpenetração, que consiste em um mero contato, está exemplificado no esquema bidimensional da Figura 3.4.2, onde se introduz uma variável simbolizada por Δ_{iz} , definida como o maior entre os módulos das componentes z dos dois vetores supracitados, ou seja,

$$\Delta_{iz} = \max \left[\left| r_{iz} + \frac{\ell_i}{2} \hat{u}_{iz} \right|, \left| r_{iz} - \frac{\ell_i}{2} \hat{u}_{iz} \right| \right]. \quad (3.4.1)$$

onde a função $\max[\circ]$ retorna o valor do seu maior argumento.

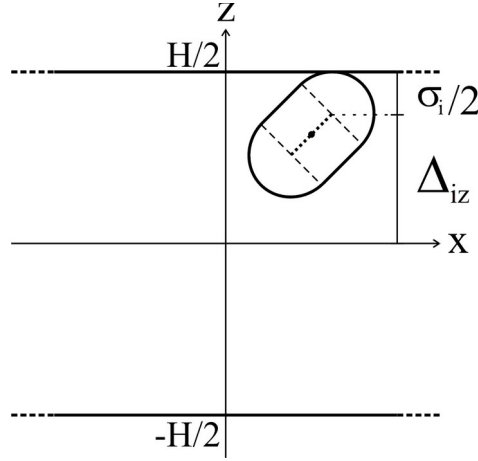


Figura 3.4.2 – Esquema para detecção de interpenetração entre uma partícula e as paredes de topo e fundo de um recipiente.

O primeiro argumento da função $\max[\circ]$ na Equação (3.4.1) será o maior se r_{iz} e \hat{u}_{iz} forem ambos positivos ou ambos negativos. Porém, se eles tiverem sinais opostos, o maior será o segundo argumento. Com isto, deduz-se que o valor de Δ_{iz} pode ser diretamente calculado por

$$\Delta_{iz} = |r_{iz}| + \frac{\ell_i}{2} |\hat{u}_{iz}|. \quad (3.4.2)$$

onde r_{iz} e \hat{u}_{iz} são as componentes z dos vetores \mathbf{r}_i e $\hat{\mathbf{u}}_i$, respectivamente.

De fato, Δ_{iz} corresponde à distância vertical entre o plano $z = 0$ e a extremidade da haste do esferocilindro “i” que está mais afastada dele e, portanto, mais próxima de uma das paredes. Assim sendo, conclui-se que, para que haja interpenetração, basta que o valor de Δ_{iz} seja maior ou igual a $(H - \sigma_i)/2$. Em outras palavras, a energia potencial de uma partícula “i” devida à ação das paredes de fundo e topo pode ser expressa por

$$E_i^{\{p\}} = \begin{cases} 0 & \text{se } \Delta_{iz} < (H - \sigma_i)/2 \\ \infty & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.4.3)$$

Observe-se que esta formulação é válida também para os casos em que a haste do esferocilindro “i” for paralela às paredes. Como foi afirmado anteriormente, o emprego de condições de contorno periódicas nas direções x e y permite o estudo de sistemas nos quais não há influência de paredes laterais. Para isto, contudo, é importante que a largura e a profundidade da caixa de simulação sejam suficientes para que uma partícula não sofra grande influência de suas próprias imagens replicadas. Caixas muito largas, por sua vez, requereriam um número grande de partículas, o que aumentaria substancialmente o esforço computacional. Diante deste fato, deve-se escolher (na maioria dos casos, empiricamente) uma largura e uma profundidade adequadas para a caixa de simulação.

Há certos casos em que se deseja, sim, estudar a influência de paredes laterais sobre certas propriedades de meios granulares. Como se afirmou no Capítulo 2, diversos autores têm publicado resultados sobre tal tipo de influência na formação de leitos aleatórios, principalmente em recipientes cilíndricos. Nestes casos, observa-se certa ordenação nas proximidades de uma parede, que gradualmente dá lugar a uma disposição realmente aleatória. Em leitos cilíndricos, tal ordenação é traduzida em uma oscilação amortecida no perfil radial de frações de vazios. Nos trabalhos de Abreu *et al.* (1999) e Abreu (2000), foram realizadas simulações de Monte Carlo que puderam prever este tipo de comportamento em sistemas de esferas. Não foi encontrado, contudo, nenhum trabalho teórico que avaliasse este fenômeno em leitos de partículas não-esféricas. Isto pode ser feito aqui para o caso de esferocilindros, bastando que se considerem caixas de simulação cilíndricas.

Observe-se o esquema da Figura 3.4.3, que representa uma caixa de simulação cilíndrica de altura H e diâmetro D . O centro da caixa localiza-se na origem do espaço cartesiano e o seu eixo longitudinal coincide com o eixo z . Como no caso anterior, há paredes rígidas e planas no topo e no fundo da caixa. Sendo rígida também a parede cilíndrica, uma partícula que nela penetrar terá energia potencial infinita.

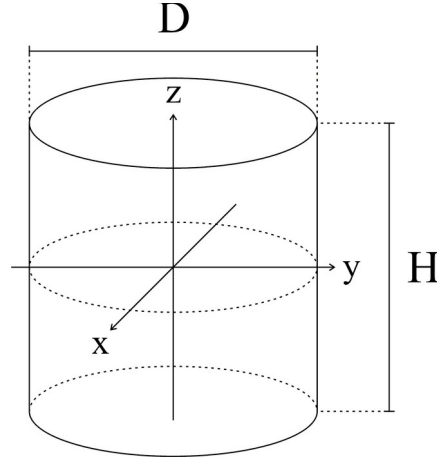


Figura 3.4.3 – Esquema de uma caixa de simulação cilíndrica.

Uma partícula esferocilíndrica “i” realizará um simples contato com a parede lateral de uma caixa cilíndrica quando a distância mínima entre a sua haste e tal parede for igual a $\sigma_i/2$ ou, equivalentemente, quando a máxima distância horizontal entre a sua haste e o eixo z, simbolizada por Δ_{ir} , for igual a $(D - \sigma_i)/2$. A Figura 3.4.4 mostra um corte horizontal em um sistema no qual isto ocorre. Portanto, para que haja interpenetração, basta que se tenha $\Delta_{ir} \geq (D - \sigma_i)/2$, de modo que a energia potencial de uma partícula “i” submetida à ação das paredes de um recipiente cilíndrico (inclusive as de fundo e topo) pode ser expressa por

$$E_i^{(p)} = \begin{cases} 0 & \text{se } \Delta_{iz} < (H - \sigma_i)/2 \text{ e } \Delta_{ir} < (D - \sigma_i)/2 \\ \infty & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.4.4)$$

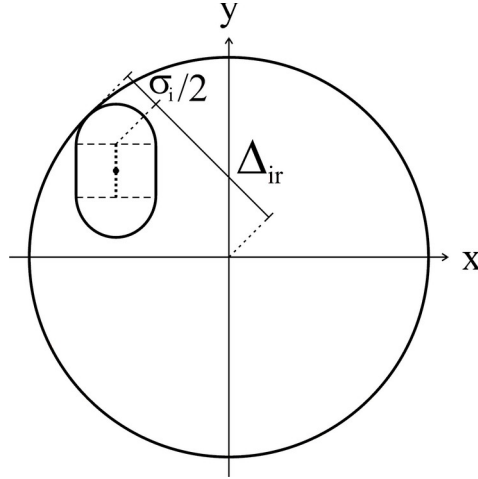


Figura 3.4.4 – Contato entre um partícula e a parede lateral de uma caixa cilíndrica.

Resta, portanto, saber calcular Δ_{ir} . Para isto, lança-se mão do fato de que o ponto da haste de um esferocilindro “i” mais afastado do eixo z será sempre um dos seus extremos (ou ambos). Então, o quadrado de Δ_{ir} pode ser obtido por

$$\Delta_{ir}^2 = \max \left[\left(r_{ix} + \frac{\ell_i}{2} \hat{u}_{ix} \right)^2 + \left(r_{iy} + \frac{\ell_i}{2} \hat{u}_{iy} \right)^2, \left(r_{ix} - \frac{\ell_i}{2} \hat{u}_{ix} \right)^2 + \left(r_{iy} - \frac{\ell_i}{2} \hat{u}_{iy} \right)^2 \right]. \quad (3.4.5)$$

onde r_{ix} e \hat{u}_{ix} são as componentes x e r_{iy} e \hat{u}_{iy} são as componentes y dos vetores \mathbf{r}_i e $\hat{\mathbf{u}}_i$, respectivamente. Expandindo-se os argumentos da função $\max[\circ]$, chega-se a

$$\Delta_{ir}^2 = \max \left[r_{ix}^2 + \ell_i r_{ix} \hat{u}_{ix} + \frac{\ell_i^2}{4} \hat{u}_{ix}^2 + r_{iy}^2 + \ell_i r_{iy} \hat{u}_{iy} + \frac{\ell_i^2}{4} \hat{u}_{iy}^2, \right. \\ \left. r_{ix}^2 - \ell_i r_{ix} \hat{u}_{ix} + \frac{\ell_i^2}{4} \hat{u}_{ix}^2 + r_{iy}^2 - \ell_i r_{iy} \hat{u}_{iy} + \frac{\ell_i^2}{4} \hat{u}_{iy}^2 \right]. \quad (3.4.6)$$

Os dois argumentos acima contêm termos iguais ($r_{ix}^2 + r_{iy}^2 + \ell_i^2 \hat{u}_{ix}^2 / 4 + \ell_i^2 \hat{u}_{iy}^2 / 4$) e termos recíprocos ($\pm \ell_i r_{ix} \hat{u}_{ix} \pm \ell_i r_{iy} \hat{u}_{iy}$). Como os termos iguais são sempre positivos, o maior argumento será aquele para o qual a soma dos termos recíprocos for também positiva. Diante disto, pode-se utilizar o valor absoluto desta soma e abolir o uso da função $\max[\cdot]$, já a Equação (3.4.6) equivale a

$$\Delta_{ir}^2 = r_{ix}^2 + r_{iy}^2 + \frac{\ell_i^2}{4} (\hat{u}_{ix}^2 + \hat{u}_{iy}^2) + \ell_i |r_{ix} \hat{u}_{ix} + r_{iy} \hat{u}_{iy}|. \quad (3.4.7)$$

Por fim, já que se buscam algoritmos eficientes, pode-se evitar a necessidade de cálculo de raízes quadradas, que é computacionalmente custoso, através do uso direto Δ_{ir}^2 na comparação da Equação (3.4.4), a qual se transforma em

$$E_i^{(p)} = \begin{cases} 0 & \text{se } \Delta_{iz} < (H - \sigma_i) / 2 \text{ e } \Delta_{ir}^2 < (D - \sigma_i)^2 / 4 \\ \infty & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.4.8)$$

Dependendo-se do tipo de simulação que se deseja realizar (com condições de contorno periódicas ou com parede cilíndrica lateral), utiliza-se a Equação (3.4.3) ou a equação acima para se calcular a energia potencial de qualquer partícula do sistema devida às paredes.

3.4.2 – Interação entre Duas Partículas

Observe-se o exemplo bidimensional da Figura 3.4.5, na qual há duas partículas esferocilíndricas “i” e “j” em contato. Pode-se inferir que tal contato ocorrerá sempre que a menor distância entre suas hastes, representada por δ_{ij} , for igual à soma de seus raios. Este é o limite para que haja interpenetração entre as partículas.

Assim sendo, dadas duas partículas “i” e “j” com seus respectivos parâmetros de caracterização, calcula-se o potencial de interação entre elas da seguinte forma:

$$E_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } \delta_{ij} > \sigma_{ij} \\ \infty & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad (3.4.9)$$

$$\text{onde } \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (3.4.10)$$

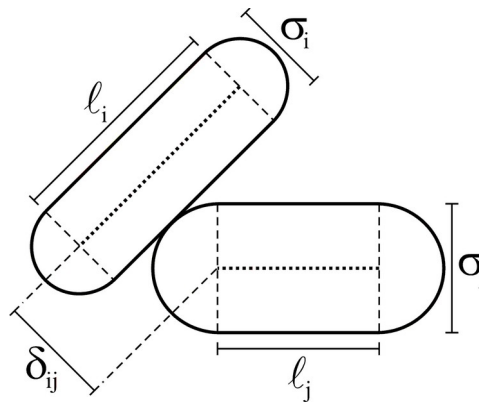


Figura 3.4.5 – Exemplo bidimensional de contato entre duas partículas esferocilíndricas.

Portanto, a verificação de uma possível interpenetração entre duas partículas “i” e “j” depende do cômputo de δ_{ij} . Antes de se calcular a menor distância entre as hastes, deve-se descobrir em quais dos seus pontos ela ocorre. No caso bidimensional, ao menos um extremo da haste de uma das partículas estará envolvido. Isto pode ser observado na Figura 3.4.5, na qual a distância mínima ocorre em um dos pontos extremos da partícula “j”. Esta afirmação, no entanto, não é válida para sistemas tridimensionais. A Figura 3.4.6 contém um exemplo em que duas partículas tridimensionais estão em contato através de suas seções cilíndricas. Neste caso, a mínima distância ocorre em pontos intermediários das hastes de ambas.

Baseado na parametrização representada pela Equação (3.2.2), calcula-se a distância entre um ponto qualquer da haste de uma partícula “i” e um ponto qualquer da haste de uma partícula “j” (d_{ij}) da seguinte maneira:

$$d_{ij}(\lambda_i, \lambda_j) = \|\mathbf{h}_j(\lambda_j) - \mathbf{h}_i(\lambda_i)\| = \|\mathbf{r}_{ij} + \lambda_j \mathbf{u}_j - \lambda_i \mathbf{u}_i\|, \quad (3.4.11)$$

$$\text{onde } \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i. \quad (3.4.12)$$

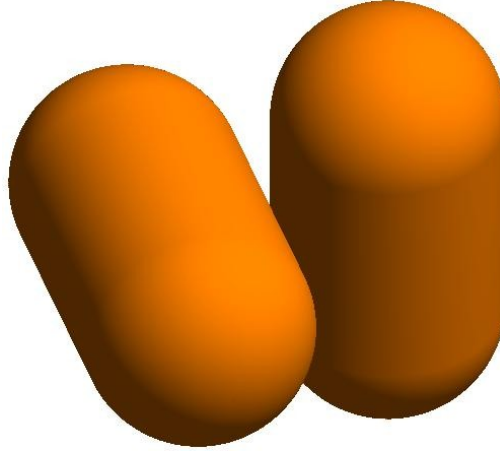


Figura 3.4.6 – Exemplo tridimensional de contato entre duas partículas esferocilíndricas.

Na Equação (3.4.11), os parâmetros λ_i e λ_j estão restritos aos intervalos

$$-\ell_i/2 \leq \lambda_i \leq \ell_i/2 \quad \text{e} \quad -\ell_j/2 \leq \lambda_j \leq \ell_j/2. \quad (3.4.13)$$

Sabendo-se que a norma de um vetor é igual à raiz quadrada de seu produto escalar consigo mesmo e que \mathbf{u}_i e \mathbf{u}_j são vetores unitários, pode-se reescrever a Equação (3.4.11) como

$$d_{ij}(\lambda_i, \lambda_j) = \sqrt{\|\mathbf{r}_{ij}\|^2 + 2\lambda_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{r}_{ij} - 2\lambda_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{r}_{ij} - 2\lambda_i \lambda_j \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j + \lambda_j^2 + \lambda_i^2} \quad (3.4.14)$$

A função acima poderia, então, ser representada como uma família de curvas em um plano de coordenadas (λ_i, λ_j) . Então, para se conhecer o valor de δ_{ij} , deve-se buscar em tal plano o ponto que torna mínima a função $d_{ij}(\lambda_i, \lambda_j)$, o qual será distinguido por $(\lambda_i^*, \lambda_j^*)$. Deste modo, tem-se que

$$\delta_{ij} = d_{ij}(\lambda_i^*, \lambda_j^*). \quad (3.4.15)$$

Trata-se, portanto, de um problema de minimização, que pode ser simplificado a partir do fato de que o ponto que torna mínima uma função qualquer é sempre o mesmo que torna mínimo o quadrado desta função. Assim sendo, em lugar de se buscar o mínimo de $d_{ij}(\lambda_i, \lambda_j)$, pode-se fazê-lo para $d_{ij}^2(\lambda_i, \lambda_j)$, que é dada por

$$d_{ij}^2(\lambda_i, \lambda_j) = \|\mathbf{r}_{ij}\|^2 + 2(\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})\lambda_j - 2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})\lambda_i - 2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)\lambda_i\lambda_j + \lambda_j^2 + \lambda_i^2. \quad (3.4.16)$$

A função acima é quadrática em λ_i e λ_j , o que torna a sua minimização mais simples que para o caso de $d_{ij}(\lambda_i, \lambda_j)$. Ademais, pode-se eliminar a necessidade de cálculo de raízes quadradas substituindo-se a Equação (3.4.9) pela equivalente

$$E_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } \delta_{ij}^2 > \sigma_{ij}^2 \\ \infty & \text{caso contrário} \end{cases}, \quad (3.4.17)$$

$$\text{onde } \delta_{ij}^2 = d_{ij}^2(\lambda_i^*, \lambda_j^*). \quad (3.4.18)$$

Em resumo, a verificação entre uma possível interpenetração entre duas partículas esferocilíndricas “i” e “j” se traduz no seguinte problema:

$$\begin{aligned} \min_{\lambda_i, \lambda_j} \quad & \|\mathbf{r}_{ij}\|^2 + 2(\mathbf{u}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})\lambda_j - 2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})\lambda_i - 2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)\lambda_i\lambda_j + \lambda_j^2 + \lambda_i^2 \\ \text{s.a.:} \quad & -\ell_i/2 \leq \lambda_i \leq \ell_i/2 \\ & -\ell_j/2 \leq \lambda_j \leq \ell_j/2 \end{aligned} \quad (3.4.19)$$

Esta formulação representa um problema clássico de programação quadrática com restrições de desigualdade, para o qual se destinam diversos algoritmos genéricos existentes (Press *et al.*, 1992). Contudo, para uso em simulações de Monte Carlo, convém se buscar um algoritmo específico, com o intuito de se obter a máxima eficiência possível. Vega e Lago (1994) propuseram um algoritmo bastante eficiente para a localização do ponto mínimo, baseando-se em propriedades específicas da função objetivo e das restrições. Primeiramente, exceto para o caso de hastes paralelas, o problema possui uma única solução. Em um plano cartesiano definido por λ_i e λ_j , todas as curvas de nível definidas pela função objetivo são elipses cujos centros se

encontram em $(\lambda_i^*, \lambda_j^*)$ e cujos semi-eixos formam ângulos de 45° com os eixos cartesianos. Adicionalmente, a região definida pelas restrições é um retângulo cujo centro incide sobre a origem. A derivação básica do algoritmo consta no artigo original (Vega e Lago, 1994). Aqui, visando-se obter uma maior eficiência, propõem-se algumas pequenas modificações, essencialmente no caso de partículas com hastes paralelas, isto é, quando $(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2 = 1$. A Figura 3.4.7 mostra um exemplo para este caso e introduz duas novas variáveis. A primeira, representada por λ_{ij} , é o comprimento da projeção do vetor \mathbf{r}_{ij} sobre o eixo longitudinal da partícula “i”, ou seja, $\lambda_{ij} = |\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}|$ (na verdade, o resultado seria o mesmo se fosse considerada a partícula “j”). A outra variável, Δ_{ij} , denota a distância entre os eixos longitudinais das duas partículas e está relacionada a λ_{ij} através do Teorema de Pitágoras:

$$\Delta_{ij}^2 + \lambda_{ij}^2 = \|\mathbf{r}_{ij}\|^2. \quad (3.4.20)$$

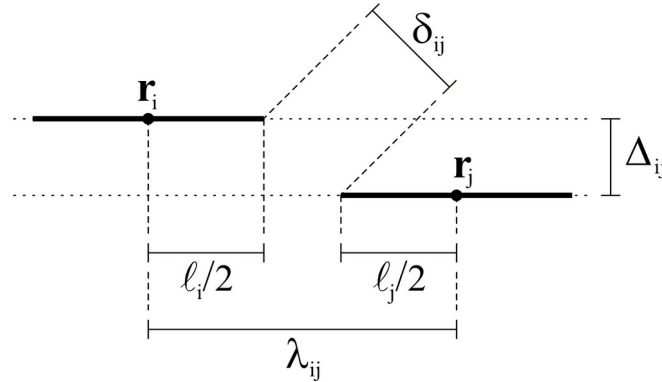


Figura 3.4.7 – Esquema para cálculo da distância mínima entre hastes paralelas.

A Figura 3.4.7 leva à conclusão de que a distância mais curta entre as hastes seria igual a Δ_{ij} , caso λ_{ij} não fosse maior que a soma entre $\ell_i/2$ e $\ell_j/2$. Entretanto, em tal exemplo, a menor distância é igual à hipotenusa de um triângulo retângulo cujos catetos são Δ_{ij} e $\lambda_{ij} - (\ell_i + \ell_j)/2$. Em outras palavras, o valor de δ_{ij}^2 pode ser obtido a partir de

$$\delta_{ij}^2 = \begin{cases} \Delta_{ij}^2 & \text{se } \lambda_{ij} \leq (\ell_i + \ell_j)/2 \\ \Delta_{ij}^2 + [\lambda_{ij} - (\ell_i + \ell_j)/2]^2 & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.4.21)$$

Utilizando-se a já definida função $\max[\circ]$, pode-se reescrever a equação acima de uma forma mais compacta, a seguir:

$$\delta_{ij}^2 = \Delta_{ij}^2 + \left\{ \max \left[0, \lambda_{ij} - (\ell_i + \ell_j)/2 \right] \right\}^2. \quad (3.4.22)$$

Finalmente, a partir da definição de λ_{ij} e de sua relação com Δ_{ij} , fornecida pela Equação (3.4.20), chega-se a

$$\delta_{ij}^2 = \|\mathbf{r}_{ij}\|^2 - |\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}|^2 + \left\{ \max \left[0, |\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}| - (\ell_i + \ell_j)/2 \right] \right\}^2. \quad (3.4.23)$$

A princípio, pode parecer que o aumento de eficiência para este caso específico não é muito importante, visto que a ocorrência de esferocilindros com hastes paralelas deve ser rara em sistemas de partículas aleatoriamente distribuídas. No entanto, a equação acima pode ser muito útil para se calcularem interações entre esferocilindros e esferas. Se a partícula “i” for uma esfera, por exemplo, ela pode ser considerada como um esferocilindro de comprimento nulo ($\ell_i = 0$) e haste paralela à da partícula “j” ($\mathbf{u}_i = \mathbf{u}_j$ ou $\mathbf{u}_i = -\mathbf{u}_j$). Por outro lado, se ambas as partículas forem esferas, o algoritmo de Vega e Lago (1994) é dispensável porque, neste caso, sabe-se que $\delta_{ij}^2 = \|\mathbf{r}_{ij}\|^2$.

Outras modificações aplicadas ao algoritmo dizem respeito apenas à notação. De forma a se facilitar a sua implementação computacional, a Figura 3.4.8 sintetiza todo o algoritmo. A nova função $\text{sign}[\circ]$, presente em tal figura, é definida como

$$\text{sign}[a, b] = \begin{cases} |a| & \text{se } b \geq 0 \\ -|a| & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.4.24)$$

Vale ressaltar que as funções $\max[\circ]$, $\min[\circ]$ e $\text{sign}[\circ]$, conforme definidas neste trabalho e mostradas na Figura 3.4.8, são funções intrínsecas da linguagem de programação Fortran.

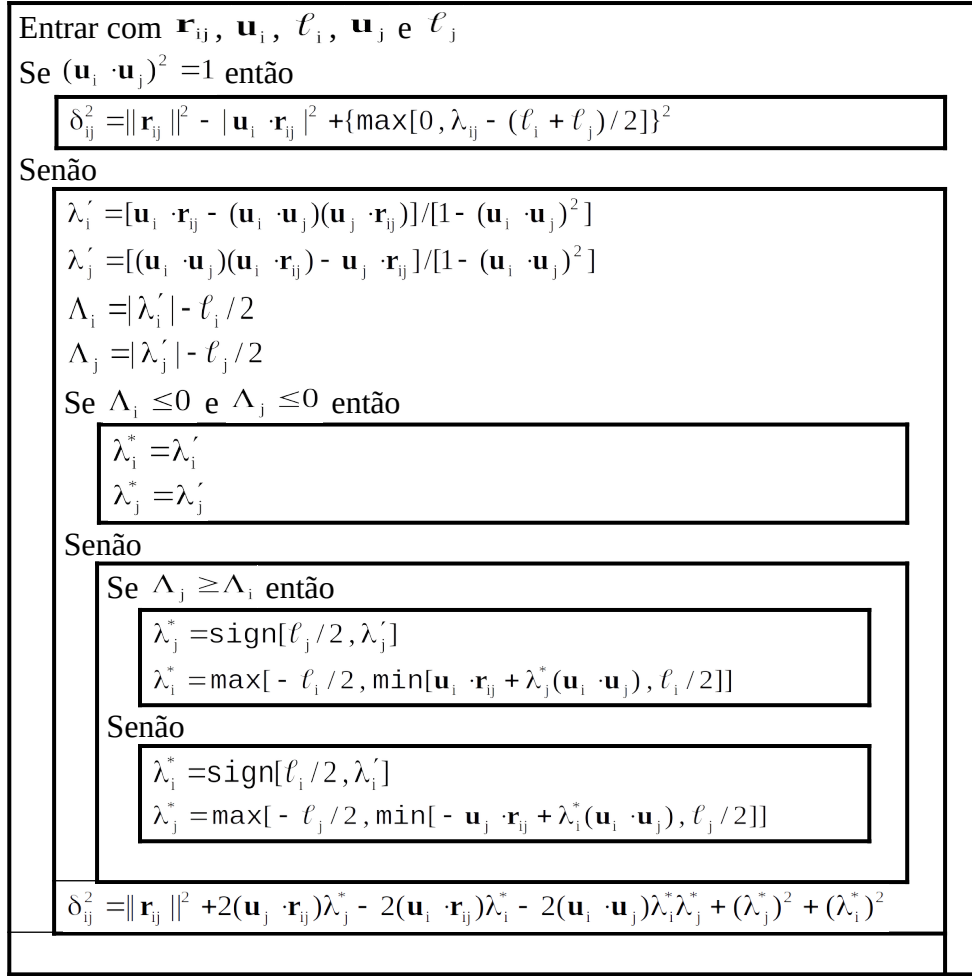


Figura 3.4.8 – Algoritmo para cálculo do quadrado da distância mínima entre as hastes de dois esferocilindros.

3.5 – Propriedades Estruturais de Leitos de Partículas Esferocilíndricas

Nas seções anteriores, foram apresentados os passos necessários para o cálculo da energia potencial configuracional de um sistema de partículas esferocilíndricas, o que permite a realização de simulações de Monte Carlo para um *ensemble* canônico deste tipo de sistema. Agora, resta apresentar os procedimentos para cálculo das propriedades estruturais de interesse. Uma importante propriedade de um leito compacto de partículas sólidas é a sua **fração de vazios**, também chamada de **porosidade**, definida como a razão entre o volume de vazios (no caso, o volume não ocupado pelos sólidos) e o volume total do leito. Por ser uma propriedade volumétrica, não se pode definir, rigorosamente, a fração de vazios em pontos do espaço. Definições arbitrárias são, no

entanto, factíveis. Pode-se, por exemplo, definir a fração de vazios de um ponto como aquela calculada em um certo volume de controle ao seu redor. Assim, dependendo-se da forma e do tamanho que se escolhem para tal volume de controle, obtêm-se diferentes perfis da propriedade. Apesar desta arbitrariedade, os **perfis de frações locais de vazios** de um leito são ainda mais importantes que a sua porosidade global, pois deles dependem todos os fenômenos que possam ocorrer no leito como, por exemplo, a percolação de um ou mais fluidos através de seus interstícios, a transferência de calor e massa entre fluido e partículas e as reações químicas catalisadas na fase sólida. Além disto, a fração global de vazios de um leito pode ser recuperada a partir de um perfil de frações locais. O estudo destes perfis é, claramente, de grande importância para a realização de projetos eficientes, seguros e limpos na indústria de petróleo e gás natural, dentre outras áreas de aplicação.

Medir perfis de fração local de vazios em um leito de partículas não é uma tarefa simples. Há métodos bastante precisos, mas de custo elevado, que lançam mão de alta tecnologia, como tomografia computadorizada (Toye *et al.*, 1998) ou ressonância magnética nuclear (Sederman *et al.*, 2001), aliada a técnicas de análise de imagem. Por outro lado, técnicas mais acessíveis, como a fixação do leito através de algum material plástico para a realização de cortes mecânicos, costumam promover a destruição do leito. Vem deste fato a maior importância da aplicação de técnicas de simulação computacional a este tipo de sistema. Conhecendo-se as posições no espaço e formas geométricas de todas as partículas constituintes de um leito, é possível, em princípio, calcular qualquer perfil de fração de vazios.

Outras definições de fração local de vazios, além da apresentada, são possíveis. Em um leito cilíndrico, por exemplo, pode-se determinar a variação da fração de vazios nas suas direções axial e radial. Para o cálculo do **perfil axial**, pode-se dividir a caixa em diversas camadas cilíndricas horizontais imaginárias, como na Figura 3.5.1(a), e calcular a fração de vazios em cada uma destas camadas. Para o cálculo do **perfil radial**, a divisão é feita em forma de invólucros cilíndricos coaxiais, conforme mostrado na Figura 3.5.1 (b). Em ambos os casos, o número de divisões é arbitrário. Na medida

em que aumenta tal número, reduz-se a espessura das camadas, chegando-se ao limite de camadas com espessura nula, ou seja, bidimensionais, quando o seu número tende a infinito. Neste caso, substitui-se a fração volumétrica por uma fração superficial de vazios (razão entre a área não atravessada por sólidos e a área total de uma determinada superfície imaginária).

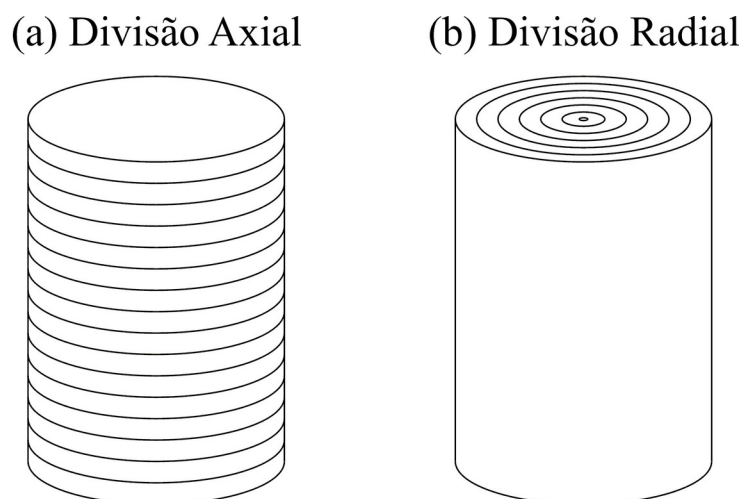


Figura 3.5.1 – Divisões para cálculo dos perfis axial e radial de frações locais de vazios.

Como foi visto no Capítulo 2, muitos autores têm estudado a distribuição radial de vazios em leitos cilíndricos ou anulares. Em leitos de partículas esféricas aleatoriamente formados, observa-se uma ordenação nas proximidades da parede lateral, que se manifesta através de uma oscilação no perfil radial de fração de vazios que se esvai em direção ao centro do recipiente. Este fenômeno deve ser levado em consideração no momento do projeto de equipamentos que utilizam leitos aleatórios. Há um número de artigos que apresentam dados experimentais e/ou resultados de simulações de leitos de esferas. No caso de partículas não esféricas, a quantidade de resultados é escassa. Nenhum trabalho de simulação computacional da formação de leitos de partículas não esféricas foi encontrado. Assim sendo, o desenvolvimento de um método para cálculo de perfis radiais de fração de vazios em leitos de partículas esferocilíndricas se mostra bastante promissor para um melhor entendimento do fenômeno.

Em um leito cilíndrico de partículas, pode-se também determinar o perfil simultâneo de fração de vazios nas direções axial e radial. Para se obter este **perfil cilíndrico** de fração de vazios, divide-se a caixa em diversos anéis imaginários, como mostrado na Figura 3.5.2, e calcula-se a fração de vazios em cada um deles. No caso limite em que o número de divisões tende a infinito, cada anel pode tornar-se uma circunferência e, assim, a fração volumétrica pode dar lugar a uma fração linear de vazios (razão entre o comprimento não interceptado por sólidos e o comprimento total de uma determinada curva imaginária).

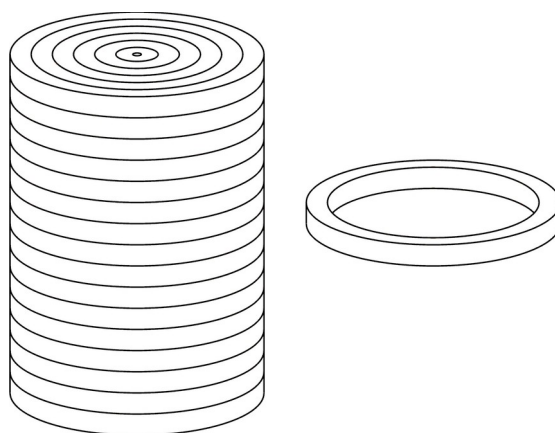


Figura 3.5.2 – Divisão para cálculo do perfil cilíndrico de frações locais de vazios.

Outra propriedade que se pode obter em um leito compacto é o número médio de contatos que cada uma das partículas realiza com as suas vizinhas, também chamado de **número de coordenação**. Dependem deste parâmetro os fenômenos influenciados pela transferência de calor entre as partículas, que geralmente ocorre por condução térmica.

Com o objetivo de analisar os resultados das simulações, serão propostos, no restante desta seção, alguns métodos para cálculo de propriedades estruturais de leitos formados por partículas esferocilíndricas.

3.5.1 – Fração Global de Vazios

A fração de sólidos em um leito granular é igual à razão entre o somatório dos volumes de todas as partículas constituintes e o volume total do leito. Para um leito formado em um recipiente com seção reta horizontal constante, como é o caso das caixas de simulação utilizadas neste trabalho, o volume total é igual ao produto entre a área desta seção reta (A_L) e a altura do leito (H_L). Note-se que H_L não se refere à altura da caixa, mas à altura máxima atingida pelas partículas nela contidas. Sendo N_p o número de partículas, a fração de vazios do leito (ε_L), que é complementar à sua fração de sólidos, pode ser obtida por

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_p} v_i}{A_L H_L} \quad (3.5.1)$$

No caso de leitos formados por partículas esferocilíndricas, o volume de cada uma, representado na equação acima por v_i , é calculado através da Equação (3.3.9). A área da seção reta depende do tipo de caixa utilizado na simulação. Neste trabalho, são consideradas caixas de seção reta cilíndrica ou retangular (com condições de contorno periódicas). Assim, a área A_L pode ser calculada de duas formas:

$$A_L = \begin{cases} \frac{\pi D^2}{4} & \text{para caixa cilíndrica} \\ L^2 & \text{para caixa com condições de contorno periódicas} \end{cases} \quad (3.5.2)$$

Como o leito se forma sobre a parede de fundo do recipiente, sua altura pode ser calculada pela diferença entre a altitude máxima alcançada por ele e a coordenada z da parede de fundo, que é igual a $-H/2$. A máxima altitude atingida por uma determinada partícula “ i ” (h_i) é igual à soma entre o seu raio ($\sigma_i/2$) e a maior entre as coordenadas z dos extremos de sua haste, ou seja,

$$h_i = \frac{\sigma_i}{2} + \max \left[r_{iz} + \frac{\ell_i}{2} \hat{u}_{iz}, r_{iz} - \frac{\ell_i}{2} \hat{u}_{iz} \right] = \frac{\sigma_i}{2} + r_{iz} + \frac{\ell_i}{2} |\hat{u}_{iz}|. \quad (3.5.3)$$

Assim sendo, a máxima altitude atingida pelo leito, h_L , é obtida por

$$h_L = \maxval \left[\{h_i\}_{i=1, \dots, N_p} \right], \quad (3.5.4)$$

onde a função $\maxval[\circ]$ retorna o maior valor entre um conjunto de argumentos que, no caso, é o conjunto das altitudes máximas alcançadas por cada partícula “i” do sistema. Portanto, a altura do leito é calculada da seguinte maneira:

$$H_L = h_L - \left(-\frac{H}{2} \right) = h_L + \frac{H}{2} \quad (3.5.5)$$

As Equações (3.5.1) a (3.5.5) permitem calcular a fração de vazios de um leito inteiro. Se a caixa de simulação tiver condições de contorno periódicas nas laterais, o cálculo da fração de vazios sofrerá influências da parede do fundo da caixa e do desnivelamento do topo do leito (que afeta diretamente o cálculo de sua altura). Geralmente, quando se realiza uma simulação sob tais condições de contorno, está-se interessado em calcular propriedades de uma fase volumar, ou seja, sem a influência de regiões fronteiriças. Para se eliminar os efeitos de fundo e de topo no cálculo da fração de vazios, pode-se realizar a amostragem em apenas uma porção do leito, localizada em sua região central. Isto também pode ser feito no caso de caixas cilíndricas, quando se deseja conhecer apenas a influência da parede lateral sobre as propriedades do sistema.

Na Figura 3.5.3, tem-se a representação de um leito de partículas no qual se deseja calcular a fração de vazios. Sua altura é computada através da Equação (3.5.5). Contudo, apenas a região hachurada, cuja altura é uma fração v_L da altura total, será

utilizada para o cálculo. Como pode ser visto na figura, tal região compreende-se entre uma altitude igual a z_{\min} e outra igual a z_{\max} .

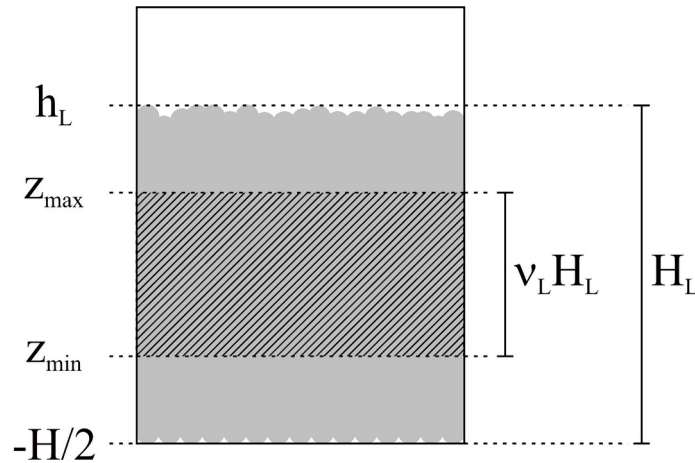


Figura 3.5.3 – Cálculo da fração de vazios considerando-se apenas uma fração do leito.

Convenciona-se que as duas regiões descartadas, no fundo e no topo, devem ter a mesma altura que, neste caso, é igual a uma fração $(1 - v_L)/2$ da altura total do leito. Deste modo, pode-se calcular as altitudes z_{\min} e z_{\max} através das equações

$$z_{\min} = -\frac{H}{2} + \frac{(1 - v_L)}{2} H_L \quad \text{e} \quad (3.5.6)$$

$$z_{\max} = h_L - \frac{(1 - v_L)}{2} H_L. \quad (3.5.7)$$

A fração de sólidos do leito é, então, igual à razão entre o volume de sólidos contidos na região central e o volume total desta região. Em um leito aleatoriamente compactado, é muito provável que haja partículas parcialmente contidas na região central, por serem interceptadas por um dos planos horizontais que delimitam tal região. Neste caso, um cálculo rigoroso da fração de sólidos exigiria o cômputo de volumes parciais das partículas, que é simples quando se trata de partículas esféricas, mas pode ser complicado para outras formas geométricas. Assim sendo, no presente trabalho opta-se por um cálculo aproximado. Considerar-se-á como contribuinte para o cálculo do

volume de sólidos na região central o volume completo de qualquer partícula cujo baricentro situe-se entre as altitudes z_{\min} e z_{\max} , mesmo que parte dela esteja fora da região. Por outro lado, não serão contabilizadas partículas parcialmente contidas na região central, mas cujos baricentros localizem-se no seu exterior. Obtém-se, com isto, uma certa compensação de erros que torna o método relativamente preciso. Para um leito de partículas esferocilíndricas, a fração de vazios (complementar à sua fração de sólidos) é, então, calculada por

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_p} [f(z_{\min}, r_{iz}, z_{\max}) v_i]}{A_L (z_{\max} - z_{\min})}, \quad (3.5.8)$$

onde f é uma função de seleção definida por

$$f(z_{\min}, r_{iz}, z_{\max}) = \begin{cases} 1 & \text{se } z_{\min} \leq r_{iz} \leq z_{\max} \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.5.9)$$

Se a fração v_L escolhida para o cálculo for muito pequena, de modo que a altura da região central seja da mesma ordem das dimensões das partículas, haverá perda de precisão. Se, por outro lado, o valor de v_L for muito alto (próximo de um), haverá influência das regiões de fundo e de topo na fração de vazios, que é justamente o que se deseja eliminar. Logo, o valor de v_L deve ser cuidadosamente escolhido.

Para aumentar a precisão do método, pode-se calcular a fração de vazios para diversos valores de v_L e representar a propriedade do leito como uma média das frações calculadas. Aplicando-se o teorema do valor médio para integrais, calcula-se a fração média de vazios, $\langle \varepsilon_L \rangle$, por

$$\langle \varepsilon_L \rangle = \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} \varepsilon_L(v_L) dv_L, \quad (3.5.10)$$

onde v_1 e v_2 são valores arbitrários de fração do leito que, como já foi dito, devem contribuir para o aumento da precisão do cálculo sem, no entanto, embutir nele a influência das regiões de fundo e de topo.

3.5.2 – Perfis de Frações Locais de Vazios

Como foi mencionado no início da seção, uma propriedade muito importante de um leito de partículas confinado em recipiente cilíndrico é o seu perfil radial de fração de vazios que, como é observado experimentalmente, sofre uma oscilação amortecida nas proximidades da parede lateral. Em leitos de esferas de mesmo tamanho, esta oscilação ocorre até uma distância da parede equivalente a quatro ou cinco vezes o diâmetro das partículas. Não foram encontrados, no entanto, estudos sistemáticos sobre o comportamento de leitos de partículas não esféricas. Neste trabalho, pretende-se estudar os perfis de distribuição de vazios em leitos de esferocilindros e compará-los aos resultados obtidos em trabalhos anteriores para leitos de esferas.

A idéia, apresentada no início da seção, de que se pode substituir a fração volumétrica de vazios por uma fração linear, será utilizada para a determinação do perfil cilíndrico de fração de vazios em leitos de partículas esferocilíndricas confinadas em caixas cilíndricas. Esta idéia tem origem no trabalho de Reyes e Iglesia (1990), onde foram calculados perfis radiais de fração de vazios em leitos simulados de partículas esféricas. Sua validade será demonstrada ao final da seção.

A fração de sólidos em uma coordenada cilíndrica (z, r) de um leito de partículas é igual àquela que ocorre em uma circunferência de raio r , paralela ao plano xy e centralizada no ponto $(0,0,z)$. A Figura 3.5.4 mostra um exemplo de corte transversal, numa altitude z , de um leito de esferocilindros. Para a determinação da

fração de sólidos na coordenada (z, r) , primeiramente se calcula a somatório dos comprimentos de todas as cordas da circunferência que se encontram envolvidas pelas partículas sólidas. No corte da Figura 3.5.4, tais cordas estão representadas pelas linhas mais espessas. Em seguida, divide-se o valor deste somatório pelo perímetro total da circunferência que, no caso, é igual a $2\pi r$. Tendo-se a fração de sólidos, calcula-se diretamente a fração de vazios, pois a soma entre elas é igual à unidade.

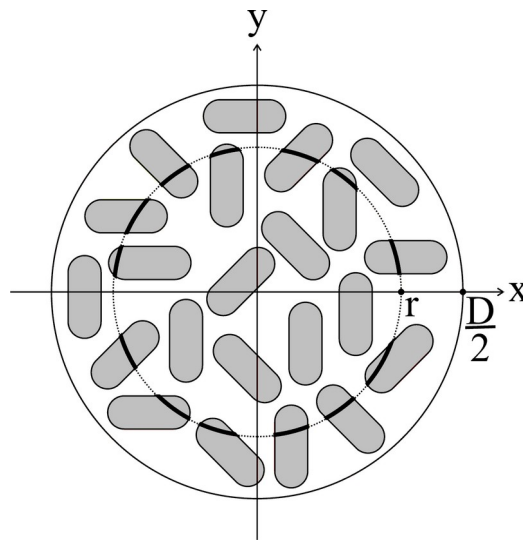


Figura 3.5.4 – Exemplo de corte horizontal em um leito de esferocilindros confinado em uma caixa cilíndrica.

O perfil cilíndrico de fração de vazios de um leito de partículas, que aqui será representado como uma função (ε) das variáveis z e r , pode ser obtido baseando-se nas afirmações do parágrafo anterior. Desta forma, tem-se que

$$\varepsilon(z, r) = 1 - \frac{p(z, r)}{2\pi r}, \quad (3.5.11)$$

onde $p(z, r)$ é o somatório dos comprimentos das cordas da circunferência (z, r) envolvidas pelas partículas.

Em um sistema com N_p partículas, a função $p(z, r)$ é obtida por

$$p(z, r) = \sum_{i=1}^{N_p} p_i(z, r), \quad (3.5.12)$$

onde $p_i(z, r)$ é o comprimento da interseção entre uma circunferência (z, r) e uma partícula “i” (que pode ser nulo, caso não haja nenhum contato).

No presente trabalho, $p_i(z, r)$ é igual ao comprimento da interseção entre uma circunferência de raio r , paralela ao plano xy e centralizada no ponto $(0, 0, z)$ e um esferocilindro de diâmetro σ_i e comprimento ℓ_i , centralizado no ponto \mathbf{r}_i e orientado na direção de um vetor unitário \mathbf{u}_i . Se a soma entre o diâmetro e o comprimento do esferocilindro for menor que o diâmetro da circunferência, tal interseção, se houver, ocorrerá através de uma única corda, como no caso das partículas da Figura 3.5.4. Caso contrário, até duas cordas diferentes poderão fazer parte da interseção. Se o diâmetro do esferocilindro for maior que o diâmetro da circunferência, esta poderá estar totalmente envolvida pelo sólido e, neste caso, o comprimento da interseção será igual ao seu próprio perímetro. Um algoritmo robusto para o cálculo de $p_i(z, r)$ foi desenvolvido e sua dedução, por ser demasiadamente longa, encontra-se no Apêndice A.

Para a representação dos perfis axial e radial, segue-se a idéia de que a fração volumétrica pode dar lugar a uma fração superficial. Assim sendo, a fração de sólidos em uma certa altitude z de um leito cilíndrico é igual à razão entre o somatório das áreas dos cortes horizontais das partículas em tal altitude e a área total da seção reta da caixa. Na Figura 3.5.4, a fração de sólidos é calculada pela divisão de toda a área cinzenta pela área do círculo maior que, no caso, é igual a $\pi D^2 / 4$. Como se sabe calcular, na altitude z , o comprimento da interseção entre uma partícula “i” e qualquer circunferência de raio menor ou igual $D/2$, pode-se obter a área do corte da partícula na mesma altitude por meio de uma integração. Tal área, chamada de $a_{zi}(z)$, será obtida por

$$a_{zi}(z) = \int_0^{D/2} p_i(z, r) dr. \quad (3.5.13)$$

A área $a_{zi}(z)$ poderá ser nula se a partícula “i” não for cortada pelo plano horizontal localizado na altitude z . Desta forma, o perfil axial de fração de vazios, representado como uma função ε_z da altitude z , poderá ser obtido através de

$$\varepsilon_z(z) = 1 - \frac{a_z(z)}{\pi D^2 / 4}, \quad (3.5.14)$$

onde $a_z(z)$ é definida, para um sistema de N_p partículas, como

$$a_z(z) = \sum_{i=1}^{N_p} a_{zi}(z). \quad (3.5.15)$$

No caso da determinação do perfil radial de fração de vazios, as superfícies consideradas são cilíndricas e coaxiais à caixa de simulação. A fração de sólidos em uma superfície deste tipo, de raio igual a r , é igual à razão entre o somatório das áreas de suas interseções com as partículas e a sua área total. Aqui, como no caso do cálculo da fração global de vazios, pretende-se eliminar as influências das regiões de fundo e de topo do leito sobre o perfil de vazios. Desta forma, a altura das superfícies cilíndricas deve ser apenas uma fração da altura total do leito, estendendo-se de uma altitude z_{\min} a uma outra altitude z_{\max} , como na Figura 3.5.3. Neste caso, a área de uma superfície cilíndrica de raio r é igual a $2\pi r(z_{\max} - z_{\min})$. Sabendo-se calcular o comprimento da interseção entre uma partícula “i” e uma circunferência de raio r situada em um plano a qualquer altitude entre z_{\min} e z_{\max} , pode-se obter a área da interseção entre tal partícula e a superfície cilíndrica em questão, denominada por $a_{ri}(r)$, através de

$$a_{ri}(r) = \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} p_i(z, r) dz, \quad (3.5.16)$$

onde z_{\min} e z_{\max} são obtidos, respectivamente, pelas Equações (3.5.6) e (3.5.7).

Também neste caso, a área $a_{ri}(r)$ poderá ser nula se nenhum ponto da partícula “i” possuir distância radial igual a r . Finalmente, a função que representa o perfil radial de fração de vazios (ε_r) pode ser obtida da seguinte maneira:

$$\varepsilon_r(r) = 1 - \frac{a_r(r)}{2\pi r(z_{\max} - z_{\min})}, \quad (3.5.17)$$

onde $a_r(r)$ é definida por

$$a_r(r) = \sum_{i=1}^{N_p} a_{ri}(r). \quad (3.5.18)$$

Cabe ressaltar que os valores de z_{\min} e z_{\max} dependem da escolha de v_L , que é a fração da altura do leito utilizada para a amostragem. Usando-se o leito por completo, z_{\min} será igual a $-H/2$ e z_{\max} igual a h_L . Integrando-se em z a área de interseção entre uma partícula “i” e os planos horizontais ao longo de todo o leito, recupera-se o volume de tal partícula, ou seja,

$$v_i = \int_{-H/2}^{h_L} a_{zi}(z) dz. \quad (3.5.19)$$

O mesmo volume pode ser obtido pela integração em r da área de interseção da partícula “i” com as superfícies cilíndricas coaxiais à caixa de simulação. Desta forma,

$$v_i = \int_0^{D/2} a_{ri}(r) dr. \quad (3.5.20)$$

Devido às definições de $a_{zi}(z)$ e $a_{ri}(r)$, as Equações (3.5.13) e (3.5.16) são ambas idênticas a

$$v_i = \int_{-H/2}^{h_L} \int_0^{D/2} p_i(z, r) dr dz. \quad (3.5.21)$$

A partir da equação acima, pretende-se demonstrar a validade do método apresentado. Tendo-se o valor da fração local de vazios em cada coordenada (z, r) de um sistema com volume V , pode-se calcular a sua fração global de vazios por

$$\varepsilon_L = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(z, r) dV, \quad (3.5.22)$$

onde $dV = 2\pi r dr dz$. No caso do leito cilíndrico em questão, pode-se calcular a sua fração global de vazios pela seguinte integração:

$$\varepsilon_L = \frac{1}{V} \int_{-H/2}^{h_L} \int_0^{D/2} \varepsilon(z, r) 2\pi r dr dz, \quad (3.5.23)$$

onde

$$V = \int_V dV = \int_{-H/2}^{h_L} \int_0^{D/2} 2\pi r dr dz = \frac{\pi D^2}{4} \left(h_L + \frac{H}{2} \right) = \frac{\pi D^2 H_L}{4}. \quad (3.5.24)$$

Substituindo-se $\varepsilon(z, r)$ pelo resultado da Equação (3.5.11), obtém-se

$$\begin{aligned}\varepsilon_L &= \frac{4}{\pi D^2 H_L} \int_{-H/2}^{h_L} \int_0^{D/2} \left[1 - \frac{p(z, r)}{2\pi r} \right] 2\pi r \, dr \, dz = \\ &= \frac{4}{\pi D^2 H_L} \left[\int_{-H/2}^{h_L} \int_0^{D/2} 2\pi r \, dr \, dz - \int_{-H/2}^{h_L} \int_0^{D/2} p(z, r) \, dr \, dz \right].\end{aligned}\quad (3.5.25)$$

Utilizando-se a Equação (3.5.12), pode-se reescrever a equação acima como

$$\varepsilon_L = \frac{4}{\pi D^2 H_L} \left\{ \frac{\pi D^2 H_L}{4} - \sum_{i=1}^{N_p} \left[\int_{-H/2}^{h_L} \int_0^{D/2} p_i(z, r) \, dr \, dz \right] \right\}. \quad (3.5.26)$$

Vê-se, de acordo com a Equação (3.5.21), que a expressão entre colchetes acima é igual ao volume de uma partícula “i”. Baseando-se nisto, escreve-se a forma final da equação para cálculo de ε_L como

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{4 \sum_{i=1}^{N_p} v_i}{\pi D^2 H_L}. \quad (3.5.27)$$

Como se constata, a equação acima retorna corretamente o valor da fração global de vazios de um leito cilíndrico, pois é idêntica à Equação (3.5.1). Isto demonstra que a idéia de se calcular a fração local de vazios em curvas, em vez de volumes, é válida.

3.5.3 – Número de Coordenação

O número de coordenação de um determinado leito de partículas é definido como o número médio de contatos que cada partícula realiza com suas vizinhas. Como foi visto anteriormente, para que haja contato entre duas partículas esferocilíndricas “i” e

“j”, o valor da distância mínima entre suas hastes (δ_{ij}) deve ser igual à soma de seus raios (σ_{ij}). Em uma simulação de Monte Carlo, porém, a probabilidade de se chegar a um contato perfeito entre duas partículas é praticamente nula, uma vez que as transições entre configurações são realizadas por meio de sorteios aleatórios. Torna-se necessária, então, uma flexibilização na definição de contato para que se possa calcular o número de coordenação de um leito gerado a partir de uma simulação deste tipo.

Um dos requisitos para que uma determinada configuração seja fisicamente viável é que não haja nenhuma interpenetração entre partículas. De acordo com a Equação (3.4.9), tal requisito será preenchido se, para qualquer par de partículas “i” e “j”, a distância mínima entre as hastes (δ_{ij}) for maior ou igual à soma dos seus raios (σ_{ij}). Portanto, pode-se dizer que haverá contato entre duas partículas esferocilíndricas “i” e “j” se a diferença percentual entre δ_{ij} e σ_{ij} for menor que um certo valor positivo ξ . A partir desta definição, o número de contatos realizados por uma determinada partícula “i” (N_{C_i}) é dado por

$$N_{C_i} = \sum_{j=1}^{N_p} c_{ij}(\xi), \quad (3.5.28)$$

$$\text{onde } c_{ij}(\xi) = \begin{cases} 1 & \text{se } (\delta_{ij} - \sigma_{ij})/\sigma_{ij} \leq \xi \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (3.5.29)$$

O valor de ξ é arbitrário, mas deve ser escolhido cuidadosamente. O número de coordenação do leito de partículas é, então, calculado por

$$\langle N_C \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} N_{C_i}}{N_p}. \quad (3.5.30)$$

O valor calculado a partir da equação acima é uma média dos números de contatos de todas as partículas do leito. Vale ressaltar, no entanto, que as partículas localizadas

nas proximidades de paredes ou no topo do leito realizam menos contatos com vizinhas que aquelas localizadas no interior e causam uma redução no valor de $\langle N_C \rangle$. Para a eliminação destas influências, sugere-se que sejam realizadas simulações em sistemas com condições de contorno periódicas nas laterais e que a amostragem para cálculo de $\langle N_C \rangle$ seja restrita à região central do leito, como no exemplo da Figura 3.5.3. Desta forma, a nova expressão para cálculo do número de coordenação é:

$$\langle N_C \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} [f(z_{\min}, r_{iz}, z_{\max}) N_{Ci}]}{\sum_{i=1}^{N_p} f(z_{\min}, r_{iz}, z_{\max})}, \quad (3.5.31)$$

onde a função f é definida como na Equação (3.5.9).

Como pode ser constatado pela expressão acima, são considerados no cálculo do número de coordenação apenas os contatos realizados por partículas cujos centros de massa se situam na região delimitada pelas altitudes z_{\min} e z_{\max} , as quais são calculadas a partir das Equações (3.5.6) e (3.5.7), respectivamente. Para encerrar, comenta-se que o Método de Células Indexadas, mencionado na página 39, pode também ser utilizado para se poupar esforço computacional no momento do cálculo no número de coordenação de um leito de partículas.

3.6 – Simulação de Monte Carlo de Sistemas Granulares

Antes de se finalizar este capítulo, é importante que se discutam as diferenças no Método de Monte Carlo quando aplicado a sistemas moleculares ou a sistemas granulares. No primeiro caso, as partículas constituintes são microscópicas e interagem entre si através de forças conservativas. Não há dissipação local de energia e, conseqüentemente, a energia total de um sistema permanece inalterada se nenhuma transferência ocorrer através de suas fronteiras. Alguns campos externos, tais como o gravitacional, exercem pouco efeito sobre eles, devido às reduzidas massas de suas partículas. Como referido anteriormente, costuma-se modelar tais sistemas com condições de contorno periódicas, de modo que se eliminem efeitos de borda. Por outro lado, partículas granulares são, em si, sistemas termodinâmicos capazes de armazenar energia. Durante um choque entre duas partículas, parte da energia mecânica que possuem pode ser armazenada através da transformação em energia térmica ou através de modificações em suas estruturas internas, tais como deformações plásticas, fraturas, abrasão etc. Colisões deste tipo são classificadas como inelásticas. Como conseqüência, um conjunto de grãos que estiver inicialmente em movimento, mas que não tiver um suprimento externo de energia, progressivamente perderá energia mecânica e, por fim, ficará imóvel. Outrossim, a gravidade e outros campos de força externos tornam-se relevantes ao estudo de sistemas granulares e, freqüentemente, mostra-se interessante avaliar a influência de paredes ou obstáculos sobre as suas propriedades.

Na Termodinâmica Estatística, a temperatura de um sistema em equilíbrio é definida como uma quantidade diretamente relacionada à energia cinética média das suas partículas. No caso de sistemas granulares, o termo **temperatura granular** é freqüentemente empregado com este significado, sendo esta temperatura a que deve constar no cálculo da probabilidade de transição entre configurações durante uma simulação de Monte Carlo [Cf. Equação (3.3.1)]. Desta maneira, no caso da simulação de um sistema sem suprimento extra de energia, convém estabelecer que a sua temperatura granular é zero. Se isto for feito, somente transições que reduzam a energia total serão aceitas e, por conseguinte, o sistema seguirá em direção a um mínimo de energia potencial, o que caracteriza uma condição de equilíbrio mecânico. Não há

garantia, entretanto, que tal mínimo seja global, haja vista a possibilidade de existirem inúmeros mínimos locais. De fato, esta é também uma característica de sistemas reais. Por exemplo, partículas granulares que estiverem em um recipiente imóvel e submetidas à ação da gravidade tenderão a assentar (se forem mais densas que o fluido circundante) e aleatoriamente se aglomerar no fundo, atingindo uma configuração estacionária. Mesmo se alguma outra configuração pudesse ter menor energia potencial, ou seja, mesmo que este seja apenas um mínimo local, a evolução do sistema será suspensa.

O fato de se estabelecer como zero a temperatura granular de um sistema submetido ao campo gravitacional traz algumas implicações. A primeira é a impossibilidade de se computarem médias termodinâmicas das propriedades de interesse. É possível apenas calcular as propriedades da configuração final da simulação. Para cálculo de médias, torna-se necessária a realização de várias simulações com as mesmas condições. Isto também é, de fato, o que se pode fazer com sistemas reais. Outra implicação é que o número de transições aceitáveis se reduz à metade, visto que qualquer tentativa de ascensão de uma partícula causa aumento na energia do sistema. Assim, o valor típico de 50% para a razão de aceitação de translações torna-se inapropriado. Uma possível solução seria realizar apenas tentativas de movimentos descendentes. Outra solução é simplesmente reduzir a meta para a razão de aceitação. Neste trabalho, adota-se a segunda solução com um valor de 25% para a referida meta, tal como fizeram Castier *et al.* (1998). Esta alternativa possui o atributo de preservar a condição de reversibilidade microscópica. Além disto, o aumento que ela causa no tempo computacional, quando comparada à primeira alternativa, é quase irrelevante, já que qualquer tentativa de deslocamento ascendente é rejeitada sem a necessidade de cálculos de interpenetrações (se, como mencionado, o critério de Metropolis for averiguado *a priori*).

Certos sistemas apresentam temperaturas granulares não-nulas no equilíbrio. Para isto, necessita-se de um constante fornecimento de energia, de modo a se compensar a dissipação oriunda dos choques entre as partículas. Enquadram-se neste caso os leitos fluidizados ou aqueles submetidos a vibrações mecânicas. Para tais sistemas, o Método

de Monte Carlo é adequado ao cálculo de médias termodinâmicas. Seibert e Burns (1996; 1998), por exemplo, utilizaram-no para simular a fluidização de esferas rígidas.

Como foi mencionado anteriormente, alguns autores têm empregado o Método de Monte Carlo no estudo da segregação por diferença de tamanho em misturas de partículas submetidas a vibrações mecânicas, comumente conhecida como “fenômeno Castanha-do-Pará”. Nestes sistemas, as partículas maiores usualmente se elevam e se concentram no topo do leito, mesmo sendo mais densas que as partículas menores. De acordo com Rosato *et al.* (1986), este fenômeno contra-intuitivo ocorre em uma vasta diversidade de condições experimentais e depende pouco de outras propriedades das partículas além da diferença de tamanhos, o que demonstra a sua origem essencialmente geométrica. Tais autores propuseram um mecanismo baseado no preenchimento de vazios criados abaixo de partículas ascendentes. Quando uma partícula grande se desloca para cima, outras menores podem facilmente ocupar o local deixado por ela. Por outro lado, o preenchimento de vazios abaixo de partículas pequenas por outras maiores é muito menos provável. Esta diferença de probabilidades promove, então, a ascensão das partículas grandes, sendo, portanto, responsável pela observada segregação.

Embora, de acordo com o mecanismo exposto, o fenômeno da segregação apresente uma origem dinâmica, Rosato e colaboradores (1986; 1987; 1991) obtiveram sucesso ao aplicar o Método de Monte Carlo para simular a segregação em misturas bidimensionais de discos rígidos. Isto foi possível porque tais autores acrescentaram ao método uma maneira de imitar, de certa forma, o comportamento dinâmico de leitos sob vibração. Eles consideraram que, durante o movimento descendente de um recipiente, quando a sua aceleração é maior que a da gravidade, as partículas perdem contato com a parede de fundo e permanecem em queda livre por um breve período. Depois disto, elas tocam novamente o fundo do recipiente e se aglomeram, sendo subsequente elevadas durante o movimento de ascensão. Nas simulações de Rosato *et al.* (1986), em cada etapa de vibração se permitia que as partículas assentassem e se aglomerassem (a baixa temperatura granular) e, em seguida, realizava-se uma elevação simultânea de todas elas, mantendo-se imóvel o recipiente. Neste caso, a amplitude das vibrações pode

ser diretamente associada à magnitude das elevações impostas. Sua frequência, porém, sendo um parâmetro relacionado ao tempo, não pode ser tratada através do Método de Monte Carlo. A metodologia de Rosato *et al.* (1986) viola a condição de reversibilidade microscópica e é provável que elimine a ergodicidade da cadeia markovina. Devido a isto, os seus resultados podem não representar sistemas em equilíbrio termodinâmico. Todavia, embora não seja teoricamente fundamentado, o procedimento tem fornecido resultados bons e úteis para a compreensão do fenômeno.

Como todos os estudos prévios se limitaram a partículas esféricas (ou circulares, no caso bidimensional), efeitos promovidos por diferenças na forma geométrica das partículas ainda não foram avaliados. Experimentalmente, é difícil apartar os efeitos de forma e tamanho, dado que isto requereria a disponibilidade de partículas de formas distintas, porém de mesmo volume. Este fato não é um problema para a realização de simulações computacionais. Como foi afirmado na Seção 3.1, é possível abordar este assunto aqui, considerando-se partículas esferocilíndricas de mesmo volume, mas com distintas razões de alongamento. A metodologia a ser utilizada para incluir vibrações mecânicas é similar àquela de Rosato *et al.* (1986), mas com algumas precauções adicionais. No presente trabalho, cada etapa de vibração corresponde ao seguinte procedimento. Primeiro, de modo a se promover uma expansão inicial do leito de partículas, submete-se o sistema a um certo número de ciclos de Monte Carlo (N_{\min}). Então, a convergência do processo de compactação (alcance de um mínimo de energia potencial) precisa ser conferida enquanto a simulação prossegue, o que é feito através da comparação de valores de médias de energia calculadas de tempos em tempos. Para isto, utilizam-se as energias das configurações finais de N_{med} ciclos sucessivos para se calcular cada média. O assentamento termina quando a diferença relativa entre duas médias consecutivas é menor que uma certa tolerância δ_E . Finalmente, todas as partículas são elevadas através da adição de um valor fixo A_{vib} (que representa a amplitude das vibrações) à coordenada z de cada vetor \mathbf{r}_i . Vale frisar que muitas transições podem ser rejeitadas em um ciclo de Monte Carlo, causando assim uma pequena variação nas energias finais de ciclos consecutivos. Portanto, os valores de N_{\min} e N_{med} devem ser suficientemente altos para se prevenir que uma nova etapa de

vibração inicie antes que se tenha obtido uma compactação adequada do leito de partículas.

A partir da formulação apresentada nesta seção, desenvolveu-se um programa computacional na linguagem Fortran-90. Alguns resultados obtidos a partir de tal programa, concernentes à formação de leitos monodispersos de esferocilindros e à segregação de misturas binárias, serão apresentados no próximo capítulo.